

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

24

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 4月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-117056

出 願 人

Applicant(s):

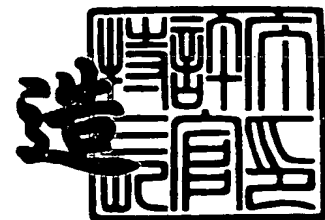
富士写真フイルム株式会社

J1033 U.S. PTO
09/836233
04/18/01

2001年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3023425

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00234

【提出日】 平成12年 4月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/38
B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 山本 充

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 吉村 耕作

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 宮宅 一仁

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱転写シート

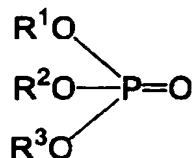
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、赤外線吸収色素を含む光熱変換層と、画像形成層とをこの順に設けた熱転写シートであって、前記光熱変換層は、リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸ハライド、酸無水物、イソシアネートから選ばれる官能基を少なくとも一つ有する化合物を、一種類以上含有することを特徴とする熱転写シート。

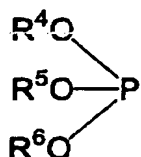
【請求項 2】 前記リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸ハライド、酸無水物、イソシアネートから選ばれる官能基のうち少なくとも一つを有する化合物が、下記一般式（1）～（6）のいずれかで示されることを特徴とする請求項 1 に記載の熱転写シート。

【化 1】

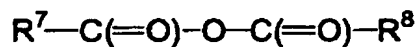
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)



一般式 (6)



[但し、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} および R^{11} は水素原子、アルキル基、あるいはアリール基を表す。前記アルキル基およびアリール基は他の官能基を含んでもよい。 R^7 , R^8 は連結して閉環構造を有していてもよい。 X はハロゲン原子を表す。]

【請求項 3】 前記化合物がリン酸エステル、亜リン酸エステル、酸ハライド、酸無水物、イソシアネートから選ばれる官能基のうち少なくとも一つを有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱転写シート。

【請求項 4】 前記画像形成層が、顔料と、軟化点が $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体と、をそれぞれ $20 \sim 80$ 質量% 含み、層厚が $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の熱転写シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、レーザ光を用いて高解像度の画像を形成する画像形成方法に用いる熱転写シートに関する。特に、本発明は、保存等による光熱変換層の経時的な劣化を防止し、画質低下のない転写画像を得ることができる熱転写シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、レーザ光を利用した転写画像形成方法に用いられる記録材料として、支持体上に、赤外線吸収色素等の光熱変換色素を含み、レーザ光を吸収して熱を発生する光熱変換層と、熱溶融性のワックス、バインダー等の成分中に顔料が分散された画像形成層と、をこの順に設けられた熱転写シートが知られている。これを用いた画像形成方法では、光熱変換層のレーザ光照射領域で発生した熱によってその領域に対応する画像形成層が溶融し、熱転写シート上に積層配置された被転写材料上に転写され、転写画像が形成される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、熱転写シートが保存、特に高温高湿下で保存された場合に、感度の低下や解像度の劣化を生じるという問題点があった。また、室温保存時であっても、それが長期にいたると、同様に記録性能の低下を生じるという問題点があった。さらに、光熱変換層形成前の塗布液状態で保存されていた場合であって

も、所定の光学濃度が得られず画質の低下が生じるという問題点があった。

【0 0 0 4】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、保存時の安定性に優れ、感度、解像度の変動が少ない記録画像を得ることができる熱転写シートを提供することを目的とする。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

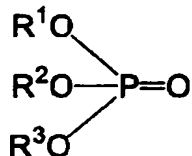
上記課題は以下の発明によって解決される。

< 1 > 支持体上に、赤外線吸収色素を含む光熱変換層と、画像形成層とをこの順に設けた熱転写シートであって、前記光熱変換層は、リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸ハライド、酸無水物、イソシアネートから選ばれる官能基を少なくとも一つ有する化合物を、一種類以上含有することを特徴とする熱転写シート。

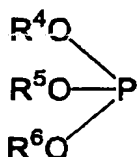
< 2 > 前記リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸ハライド、酸無水物、イソシアネートから選ばれる官能基のうち少なくとも一つを有する化合物が、下記一般式（1）～（6）のいずれか示されることを特徴とする< 1 >の熱転写シート。

【化 2】

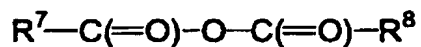
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)



一般式 (6)



[但し、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} および R^{11} は水素原子、アルキル基、あるいはアリール基を表す。前記アルキル基およびアリール基は他の官能基を含んでいてもよい。 R^7 , R^8 は連結して閉環構造を有していてもよい。 X はハロゲン原子を表す。]

< 3 > 前記化合物がリン酸エステル、亜リン酸エステル、酸ハライド、酸無水物、イソシアネートから選ばれる官能基のうち少なくとも一つを有する高分子化合物であることを特徴とする< 1 >の熱転写シート。

< 4 > 前記画像形成層が、顔料と、軟化点が40℃～150℃の温度範囲にある非晶質有機高分子重合体と、をそれぞれ20～80質量%含み、層厚が0.2～1.5 μmの範囲内にあることを特徴とする< 1 >～< 3 >の熱転写シート。

本発明によれば、光熱変換層に添加剤を添加することで、保存等の時間経過にともなう赤外線吸収色素の分解を抑制することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】

《熱転写シート》

< 支持体 >

本発明にかかる熱転写シートは、支持体上に、赤外線吸収色素を含む光熱変換層と、画像形成層とをこの順に有している。支持体としては寸法安定性がよく、画像形成の際の熱に耐えるものなら何でもよい。具体的にはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン-2,6-ナフタレン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリロ共重合体等の剛性樹脂材料を挙げることができる。なかでも、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートが、機械的強度や熱に対する寸法安定性を考慮すると好ましい。

【0008】

また、レーザー光を支持体側から照射して画像を形成するのであれば、この支持体は透明であることが好ましい。また、レーザー光を画像形成層側から照射して画像を形成するのであれば、支持体は特に透明である必要はない。

【0009】

支持体は、被転写材料との密着性を上げるために、クッション性を有していてもよい。その場合は、低弾性率を有する材料、または、ゴム弾性を有する材料を

使用するのがよい。具体的には、天然ゴム、アクリレートゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、ネオプレンゴム、クロロスルホネーテッドポリエチレン、エピクロルヒドリン、EPDM、ウレタネラストマー等のエラストマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリブテン、耐高衝撃性ABS樹脂、ポリウレタン、ABS樹脂、アセテート、セルロースアセテート、アミド樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ニトロセルロース、ポリスチレン、エポキシ樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、ポリエステル、耐衝撃性アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、可塑剤入り塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のうちの、弾性率の小さな樹脂を挙げることができる。これらの低弾性率を有する材料、ゴム弾性を有する材料は支持体のベース材料中に配合してもよい。また、ポリノルボルネンやポリブタジエンユニットとポリスチレンユニットとが複合化されたスチレン系ハイブリッドポリマー等の形状記憶樹脂を使用してもよい。

【0010】

支持体の厚さには、特に制約はないが、通常2～300 μ m、好ましくは5～200 μ mである。クッション性を有する支持体の厚みは、使用する樹脂、あるいはエラストマーの種類、密着の際の吸引力、マット材の粒径、マット材の使用量等の用に様々の因子によって相違するので一概に決定することはできないが、通常10～100 μ mである。

【0011】

また、支持体の光熱変換層が設けられる側の反対側に、走行安定性、耐熱性、帯電防止等の機能を付与するバックコート層を設けてもよい。バックコート層は、ニトロセルロース等の樹脂を溶媒中に溶解したバックコート層用塗布液や、バインダー樹脂と20～30 μ mの微粒子を溶媒中に溶解、または分散させることによって得られるバックコート層用塗布液を、支持体の表面に塗布して形成される。

【 0 0 1 2 】

(クッション層)

支持体と光熱変換層との間にはクッション層を設けることができる。寸法安定性が要求される場合、あるいは低弾性率の材料を使用する場合には、支持体にクッション性を付与するよりも、クッション性を有しない支持体上にクッション層を設けるのが好ましい。クッション層の材料としては、クッション性の支持体を形成するための材料として挙げたものが使用できる。

【 0 0 1 3 】

クッション層の厚みは、通常 1 0 ～ 1 0 0 μ m が好ましい。しかし、これに限定されず、使用する樹脂あるいはエラストマーの種類、密着の際の吸引力、マット材の粒計、マット材の使用量等の様々な因子を考慮して適宜決定するのが好ましい。

【 0 0 1 4 】

クッション層の形成方法としては、各種溶媒に溶解もしくはラテックス状にして分散したものをブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター等の塗布方法、押出ラミネーション法貼り合せ等によって形成することができる。

【 0 0 1 5 】

クッション層を設けることで密着性は向上するが、真空密着を行なう際の減圧に要する時間にはあまり変化がない。かえって、あまり急激な減圧は空気溜りの発生を誘発する。密着性を十分に確保すると共に真空密着に要する時間を短縮するには、熱転写シートを粗面化することが好ましい。

【 0 0 1 6 】

熱転写シートを粗面化するには、あらかじめクッション層の表面を粗面化処理し、その後光熱変換層および画像形成層を設ける方法、または、熱転写シートの表面にマット材を含有させる方法等を挙げることができる。粗面化の程度は、クッション層の弾性、膜厚、加圧力（真空度）、および熱転写シートの表面粗さ、マット材の粒径、添加量によって決めるのが好ましい。

クッション層表面の粗面化では、クッション層を形成する素材にもよるが、表

面粗さ R_a が $0.3 \sim 10 \mu m$ の範囲が好ましい。熱転写シートの表面を粗面化する場合もほぼ同様である。

【0017】

<光熱変換層>

(赤外線吸収色素)

光熱変換層には、光熱変換物質として赤外線吸収色素を使用する。使用可能な赤外線吸収色素としては、インドレニン系色素、ポリメチン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン染料、ニトロソ化合物およびその金属錯塩、チオールニッケル塩、トリアリルメタン系色素、インモニウム系色素、ナフトキノロン系色素、アントラキノロン系染料、アントラセン系色素、アズレン系色素等を挙げることができる。具体的には、特開昭62-87388号公報、同63-264395号公報、同63-319191号公報、同64-33547号公報、特開平1-160683号公報、同1-280750号公報、同1-293342号公報、同2-2064号公報、同2-2074号公報、同3-26593号公報、同3-30991号公報、同3-30992号公報、同3-34891号公報、同3-36093号公報、同3-36094号公報、同3-36095号公報、同3-42281号公報、同3-63185号公報、同3-97589号公報、同3-97590号公報、同3-97591号公報、同3-103476号公報、同3-124488号公報、同3-132391号公報、同4-140191号公報、同4-161382号公報、同4-169289号公報、同4-169290号公報、同4-173290号公報、同4-173291号公報、同5-32058号公報、同5-201140号公報、同5-221164号公報、同5-338358号公報、同6-24143号公報、同6-32069号公報、同6-115263号公報、同6-210987号公報、同6-255271号公報、同6-309695号公報、同7-101171号公報、同7-149049号公報、同7-172059号公報、同7-195830号公報、同9-58143号公報、同9-80763号公報、同10-207065号公報、同10-268512号公報、同11-95026号公報、または同11-302610号公報に記載の化合物群を挙げ

ることができる。本発明で用いる赤外線吸収色素としては、メチン基を含むものが好ましく、特にインドレニン系色素が好ましい。また、光熱変換層は2種以上の赤外線吸収色素を含有することが好ましい。

【0018】

(添加剤)

熱転写シートまたはその塗布液は、保存等の時間経過に伴って感度の低下や解像度の劣化などの記録性能が低下する。特に、高温高湿下では顕著である。これは、光熱変換層に含有される赤外線吸収色素の分解に起因している。また、室温保存時であっても、それが長期におよぶと、膜中の残存溶剤等の影響によって赤外線吸収色素が分解する場合があります、記録性能の低下の原因となる。さらに、光熱変換層が塗布液の状態で保存されている場合でも、赤外線吸収色素が分解する場合があります、所定の光学濃度が出ずに画質の低下を生じる。

【0019】

かかる熱転写シートの記録性能の低下を防ぐためには、赤外線吸収色素の分解の原因となる求核種などに対してクエンチング効果を有する添加剤を、光熱変換層に含有するのがよい。本発明では、光熱変換層にリン酸エステル、亜リン酸エステル、酸無水物、酸ハライド、イソシアネートから選ばれる官能基のうち少なくとも1つを有する化合物を、一種類以上含有させることで、赤外線吸収色素の分解を抑制することができる。これにより、赤外線吸収色素の分解に起因する画質劣化を防止することができる。

【0020】

リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸無水物、酸ハライド、イソシアネートから選ばれる官能基のうち少なくとも1つを有する化合物は、水素原子、アルキル基、あるいはアリール基を有する。アルキル基およびアリール基は他の官能基を含んでいてもよい。また、酸無水物を官能基として有する化合物は、閉環構造を有していてもよい。

【0021】

リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸無水物、酸ハライド、イソシアネートから選ばれる官能基のうち少なくとも1つを有する化合物の好ましい例としては

以下のものが挙げられる。

リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリアミル、リン酸トリ2-エチルヘキシル、リン酸トリシクロエチル、リン酸トリフェニル（以上、リン酸エステル）、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸トリラウリル、亜リン酸トリオクタデシル、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジフェニル（以上、亜リン酸エステル）、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水フタル酸、無水酢酸、無水イサトン酸、無水ピロメリット酸（以上、酸無水物）、酢酸クロリド、酢酸ブロミド、プロピオン酸クロリド、ブタン酸クロリド、ヘキサン酸クロリド、オクタン酸クロリド、ラウリン酸クロリド、ミリスチン酸クロリド、パルミチン酸クロリド、ステアリン酸クロリド、オレイン酸クロリド、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、安息香酸クロリド、ケイ皮酸クロリド、フェニル酢酸クロリド、しゅう酸ジクロリド、コハク酸ジクロリド、マレイン酸ジクロリド、フマル酸ジクロリド、フタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリド、テレフタル酸ジクロリド、マロン酸ジクロリド、アジピン酸ジクロリド、セバシン酸ジクロリド、メタンスルホン酸ジクロリド、メタンスルホン酸クロリド、パラトルエンスルホン酸クロリド、ベンゼンスルホン酸クロリド（以上、酸ハライド）、*n*-ブチルイソシアネート、*tert*-ブチルイソシアネート、アダマンチルイソシアネート、オクチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート（以上、イソシアネート）等が挙げられる。

上記化合物は、これらの官能基を同一分子中に2種以上含有してもよい。例としては、トリメリット酸無水物モノ酸クロリド等が挙げられる。

【0022】

また、光熱変換層に含有する化合物として、リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸無水物、酸ハライド、イソシアネートから選ばれる官能基のうち少なくとも

も1つを有する高分子化合物を用いてもよい。添加剤に高分子化合物を用いると、高温下でも層間移動が起こりにくく好ましい。例えば、リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸無水物、酸ハライド、イソシアネートから選ばれる官能基のうち少なくとも1つを有する重合性単量体(a)が1種類以上重合されている重合体、あるいは、これら重合体単量体(a)と、重合体単量体(a)以外の重合性単量体との共重合生成物であってもよい。また、リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸無水物、酸ハライド、イソシアネート以外の官能基を有する重合性単量体(b)と、重合性単量体(b)以外の重合性単量体との共重合生成物を、リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸無水物、酸ハライド、イソシアネートから選ばれる官能基と、官能基変換して得られる高分子化合物であってもよい。

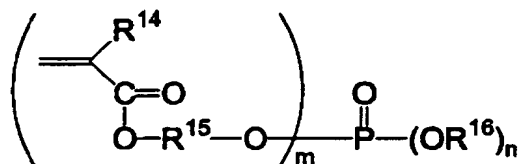
【0023】

リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸無水物、酸ハライド、イソシアネートから選ばれる官能基のうち少なくとも1つを有する重合性単量体の例としては、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸クロリド、スチレンスルホン酸クロリド、(メタ)アクリロイロキシエチルイソシアネート、(メタ)アクリロイルイソシアネート、下記一般式(7)で示される化合物等が挙げられる。

【0024】

【化3】

一般式(7)



[但し、 R^{14} は水素原子あるいはメチル基を、 R^{15} は炭素数2～6のアルキレンを、 R^{16} はアルキル基またはアリール基を表す。該アルキル基およびアリール基は官能基で置換されていてもよい。また、 m は1～3、 n は0～2の範囲で $n+m=3$ を満たす整数を表す。]

【0025】

これらの重合性単量体を用いた高分子化合物の例としては、スチレン／無水マ

レイン酸共重合体、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体と水、アルコール、アミン類との（部分）反応物、（メタ）アクリロイロキシエチルイソシアネート／（メタ）アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

また、上記高分子化合物は、重付加や重縮合反応によって得られたポリマーでもよい。このような化合物としては例えば、ジ酸無水物とジアミンとから得られるポリアミック酸等が挙げられる。

【0026】

赤外線吸収色素の分解を抑制する化合物一般式（1）～（6）の添加量は、赤外線吸収色素に対して0.05倍モル～50倍モルが好ましい。より好ましくは、0.5倍モル～5倍モルの範囲である。

【0027】

（バインダー）

光熱変換層に用いるバインダーとしては、ガラス転移点が高く、熱伝導率の高い樹脂、例えばポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレン、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、アミド系樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、アラミド等の一般的な耐熱性樹脂を使用することができる。これらの中でも、ポリビニルアルコールは光熱変換層の飛散が起こりにくいので特に好ましい。

【0028】

光熱変換層の膜厚は0.1～3 μm が好ましい。光熱変換層の600～1100 nmの波長での光学濃度は、0.3～2.0であることが必要である。光学濃度が0.3未満では、照射された光を熱に変換することができず、2.0を超えると、記録時に光熱変換層が破壊されてかぶりが発生する。

【0029】

<画像形成層>

本発明の熱転写シートでは、光熱変換層または後述の剥離層の上に画像形成層が設けられる。本発明で画像形成層は、加熱時に溶融もしくは軟化して被転写材

料に転写される層を意味する。画像形成層は、顔料、および非晶質有機高分子重合体とを含有する。この画像形成層は、完全な熔融状態で転写しなくてもよい。

【 0 0 3 0 】

(色材)

画像形成層に含まれる色材としては、顔料または染料がある。顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる。無機顔料としては、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化亜鉛、ブルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄、ならびに鉛、亜鉛、バリウム、およびカルシウムのクロム酸塩等が挙げられる。有機顔料としては、アゾ系顔料、チオインジゴ系顔料、アントラキノン系顔料、アントアンスロン系、トリフェンジオキサジン系の顔料、バット染料顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料、フタロシアニン系顔料、たとえば銅フタロシアニンおよびその誘導体ならびにキナクリドン系顔料などが挙げられる。

画像形成層中の顔料の含有量は、20～80質量%であることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

また、色材として染料をもちいてもよい。有機染料としては、酸性染料、直接染料、分散染料、油溶性染料、含金属油溶性染料、あるいは熱昇華性色素を含む。この熱昇華性色素としては、例えばシアン色素、マゼンタ色素、イエロー色素を挙げることができる。

【 0 0 3 2 】

前記シアン色素としては、特開昭59-78896号公報、同59-227948号公報、同60-24966号公報、同60-53563号公報、同60-130735号公報、同60-131292号公報、同60-239289号公報、同61-19396号公報、同61-22993号公報、同61-31292号公報、同61-31467号公報、同61-35994号公報、同61-49893号公報、同61-148269号公報、同62-191191号公報、同63-91288号公報、同63-91287号公報、同63-290793号公報等に記載されているナフトキノロン系色素、アントラキノロン系色素、アゾメチン系色素等が挙げられる。

【0033】

マゼンタ色素としては、特開昭59-78896号、特開昭60-30392号、特開昭60-30394号、特開昭60-253595号、特開昭61-262190号、特開昭63-5992号、特開昭63-205288号、特開昭64-159号、特開昭64-63194号等の各公報に記載されているアントラキノ系色素、アゾ色素、アゾメチン系色素等が挙げられる。

【0034】

イエロー色素としては、特開昭59-78896号、特開昭60-27594号、特開昭60-31560号、特開昭60-53565号、特開昭61-12394号、特開昭63-122594号等の各公報に記載されているメチン系色素、アゾ系色素、キノフタロン系色素、アントライソチアゾール系色素が挙げられる。

【0035】

また、熱昇華性色素として特に好ましいのは、開鎖型または閉鎖型の活性メチレン基を有する化合物とp-フェニレンジアミン誘導体の酸化体またはp-アミノフェノール誘導体の酸化体とのカップリング反応によって得られるアゾメチン色素、およびフェノールまたはナフトール誘導体またはp-フェニレンジアミン誘導体の酸化体またはp-アミノフェノール誘導体の酸化体とのカップリング反応によって得られるインドアニリン色素である。

【0036】

画像形成層に含有される熱昇華性色素は、形成する画像が単色であるならば、イエロー色素、マゼンタ色素およびシアン色素のいずれであってもよい。

画像形成層における色材の含有率は、通常、5～70質量%の範囲内にあり、好ましくは10～60質量%の範囲内にある。

【0037】

(結合剤)

本発明にかかる画像形成層に用いることができる結合剤としては、熱溶融性物質、熱軟化性物質、熱可塑性樹脂を挙げることができる。熱溶融性物質は、通常、柳本MJP-2型を用いて測定した融点が40～150℃の範囲内にある固体

または半固体の物質である。

【0038】

熱溶融性物質の具体例としては、例えば、カルナバロウ、木ロウ、オウリキュリーロウおよびエスパルロウ等の植物ロウ；蜜ロウ、昆虫ロウ、セラックロウおよび鯨ロウ等の動物ロウ；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、エステルワックスおよび酸ワックス等の石油ロウ；ならびにモンタンロウ、オゾケライトおよびセレシン等の鉱物ロウ等のワックス類を挙げることができ、さらにこれらのワックス類などの他に、パルミチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸およびベヘン酸等の高級脂肪酸；パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、マルガニルアルコール、ミリシルアルコールおよびエイコサノール等の高級アルコール；パルミチン酸セチル、パルミチン酸ミリシル、ステアリン酸セチルおよびステアリン酸ミリシル等の高級脂肪酸エステル；アセトアミド、プロピオン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドおよびアミドワックス等のアミド類；ならびにステアリルアミン、ベヘニルアミンおよびパルミチルアミン等の高級アミン類が挙げられ、これらを単独で用いてもよいし併用してもよい。

【0039】

熱軟化性物質の具体例としては、植物ロウ、動物ロウ、石油ロウおよび鉱物ロウ等のワックス類を挙げることができ、さらにこれらのワックス類の他に、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、アミド類および高級アミン類などが挙げられる。

【0040】

(非晶質有機高分子重合体)

また、軟化点が40℃～150℃の非晶質有機高分子重合体も好ましい。このような非晶質有機高分子重合体としては、例えばポリビニルブチラール樹脂、ブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、スルホンアミド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、石油樹脂、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アミノスチレン等のスチレンおよびその誘導体

、置換体の単独重合体や共重合体、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類およびメタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、 α -エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステルおよびアクリル酸、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸およびマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体の単独あるいは他の単量体等との共重合体を用いることができる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。

【0041】

熱可塑性樹脂としては、エチレン系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ロジン系樹脂、アイオノマー樹脂および石油系樹脂等の樹脂類；天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、イソプレンゴムおよびクロロプレンゴムなどのエラストマー類；エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂および水添ロジン等のロジン誘導体；ならびにフェノール樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン樹脂および芳香族系炭化水素樹脂等の軟化点50～150℃の高分子化合物などを挙げることができる。

【0042】

これらの結合剤のうち、軟化点が40℃～150℃の非晶質有機高分子重合体を使用することが好ましい。画像形成層中の非晶質有機高分子重合体の含有量は20～80質量%、好ましくは30～70質量%、特に好ましくは40～60質量%である。

【0043】

画像形成層は、さらに、上述の成分の他に、界面活性剤、無機あるいは有機微粒子（金属粉、シリカゲル等）、オイル類（アマニ油、鉱油等）などを含有してもよい。黒色の画像を得る場合を除き、画像記録に用いる光源の波長を吸収する物質を含有することで、転写に必要なエネルギーを少なくできる。光源の波長を吸収する物質としては、顔料、染料のいずれでも構わないが、カラー画像を得る

場合には、画像記録に半導体レーザ等の赤外線的光源を使用して、可視部に吸収の少なく、光源の波長の吸収の大きい染料を使用することが、色再現上好ましい。近赤外線染料の例としては、特開平3-103476号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0044】

(マット材)

画像形成層にはマット材を添加することができる。支持体がクッション性を有する場合、または粗面化処理をしていないクッション層が支持体上に設けられている場合には、画像形成層にマット材を添加して、その表面を粗面化することが好ましい。マット材としては、無機微粒子や有機微粒子を挙げることができる。この無機微粒子としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、窒化ホウ素等の金属塩、カオリン、クレー、タルク、亜鉛華、鉛白、ジークライト、石英、ケイソウ土、パーライト、ベントナイト、雲母、合成雲母などが挙げられる。有機微粒子としては、フッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、スチレン-アクリル共重合体樹脂粒子、シリコン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等の樹脂粒子を挙げることができる。

【0045】

また、画像転写時に、熱転写シートと被転写材料と重ね合わせて加圧、あるいは加熱加圧する際に、その圧力によって潰れてしまうマット材を熱転写シートに含有させれば、支持体にクッション性を持たせたりクッション層を設けなくても、同様の効果を奏することができる。

【0046】

加圧時に潰れるようなマット材としては、ゴム弾性を有する材料により形成された微粒子を挙げることができる。具体的には、アクリレートゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、ネオプレンゴム、クロロスルホネーテッドポリエチレン、エピクロルヒドリ

ン、EPDM等のエラストマー等を挙げることができる。また、加熱加圧によって潰れるマット材としては、パラフィンワックス、密蝋、油分の大きいワックス、低分子量成分の大きいワックス等の低硬度ワックスからなる微粒子を使用することができる。このワックス微粒子により粗面化された熱転写シートは、微粒子を形成するワックスの溶融開始温度より10℃以上低い温度で形成することによって製造することができる。

【0047】

マット材の粒径は、通常、0.3～30 μm であり、好ましくは0.5～20 μm であり、添加量は0.1～100 mg/m^2 である。

【0048】

画像形成層の層厚は、通常、0.1～3 μm の範囲内にあり、好ましくは0.2～1.5 μm の範囲内にある。

【0049】

(飛散防止層)

レーザー等の高密度エネルギーを光源として使用する場合、上記光熱変換層が光エネルギーを急激に吸収することで発生した熱によって、光熱変換物質またはバインダーが飛散することを防ぐために、飛散防止層を設けてもよい。飛散防止層としては、薄膜で光熱変換層の飛散を抑制することのできる強度と、光熱変換層で発生した熱を画像形成層まで速やかに熱伝達することができる、熱伝導率の高い素材からなることが好ましい。飛散防止層としては、光熱変換層のバインダーと同様に一般的な耐熱性樹脂等により形成されるが、中でもポリビニルアルコールは飛散防止の効果が大きく、水に溶解して塗布することが可能であり、画像形成層や光熱変換層との混合が少なく好ましい。

また、熱転写シートの支持体側から光を照射する場合、飛散防止層は不透明でもよく、アルミ等の金属蒸着膜も飛散防止効果がある。飛散防止層の膜厚は、薄い程感度が高く、厚い程飛散防止の効果があるが、一般的に0.05～1.0 μm である。

【0050】

(剥離層)

光熱変換層と画像形成層との間には剥離層を設けることができる。剥離層の存在によって、感熱転写記録時における画像形成層の剥離が容易になり、品質の高い画像を得ることができる。剥離層は、熱溶融性化合物それ自体で構成することもできるが、通常は、熱溶融性化合物および／または熱可塑性樹脂等のバインダー樹脂などから構成することが好ましい。

【 0 0 5 1 】

剥離層の主成分として使用する熱溶融性化合物は、公知のものから適宜に選択して使用すればよい。その具体例としては、たとえば、特開昭 6 3 - 1 9 3 8 8 6 号公報の第 4 頁左上欄第 8 行～同頁右上欄第 1 2 行までに例示の物質を使用することができる。熱可塑性樹脂の具体例としては、たとえば、エチレン-酢酸ビニル系樹脂等のエチレン系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂およびセルロース系樹脂などを挙げることができる。このほか、例えば、塩化ビニル系樹脂、ロジン系樹脂、石油系樹脂およびアイオノマー樹脂などの樹脂、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、イソpreneゴムおよびクロロpreneゴムなどのエラストマー類、エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂および水添ロジン等のロジン誘導体、ならびにフェノール樹脂、テルペン樹脂、シクロペンタジエン樹脂および芳香族系樹脂等も場合に応じて使用可能である。

【 0 0 5 2 】

本発明において、剥離層の成分として使用できる熱可塑性樹脂は、上記例示の熱可塑性樹脂の中でも、その融点もしくは軟化点が、通常、5 0 ～ 1 5 0 ℃、特に 6 0 ～ 1 2 0 ℃ の範囲にあるもの、あるいは二種以上の混合によってその範囲になるものが好適に使用される。

【 0 0 5 3 】

＜熱転写シートの製造＞

この発明の熱転写シートを製造するには、まず、各層を形成する上記の成分を加熱しながら混合するか、あるいは溶媒に分散ないし溶解して、各層形成用塗布液を調製する。そして、これらの塗布液を支持体の表面に順次塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥し、目的の熱転写シートを得ることができる。

【0054】

塗布液を調製するための溶媒としては、水、アルコール類（たとえば、エタノール、メタノール）、セロソルブ類（たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ）、芳香族類（たとえば、トルエン、キシレン、クロルベンゼン）、ケトン類（たとえばアセトン、メチルエチルケトン）、エステル系溶剤（たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル）、エーテル類（たとえばテトラヒドロフラン、ジオキサン）、塩素系溶剤（たとえばクロロフォルム、トリクロルエチレン）などを挙げることができる。

【0055】

塗布法には、従来から公知のグラビアロールによる塗布法、押し出し塗布法、ワイヤーバー塗布法、ロール塗布法等を採用することができる。

【0056】

画像形成層は、支持体の表面の全面あるいは一部の表面に単色の色材を含有する層として形成されてもよいし、また、バインダーとイエロー色素とを有するイエロー画像形成層、バインダーとマゼンタ色素とを含有するマゼンタ画像形成層、およびバインダーとシアン色素とを含有するシアン画像形成層が、平面方向に沿って一定の繰り返しで、支持体の表面の全面あるいは一部の表面に形成されていてもよい。また、これらの各色の画像形成層を積層してもよい。

【0057】

なお、熱転写シートには、パーフォレーションを形成したり、あるいは色層の異なる区域の位置を検出するための検知マーク等を設けることによって、使用時の便を図ることができる。

【0058】

《被転写材料》

熱転写シートから像様に剥離した画像形成層を受容して画像を形成するには、最終の画像記録媒体として被転写材料が使用される。通常、この被転写材料は支持体と受像層とを有するが、支持体のみから形成されることもある。

【0059】

被転写材料は、熱によって溶融した画像形成層が転写されるのであるから、適

度の耐熱性を有すると共に、画像が適正に形成されるように寸法安定性に優れていることが望ましい。

【0060】

(支持体)

被転写材料の支持体としては、転写された画像を有する面とは反対側の面から透かして見ることができる画像（透過画像）を形成するのであれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルおよびポリイミド等の樹脂フィルムないし樹脂シート等を挙げることができる。また、支持体として、転写された画像を有する面とは反対側の面からは透かして見ることができずに転写面側からしか見えない画像（反射画像）を形成するのであれば、樹脂フィルムないし樹脂シートに硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化チタン等の白色顔料を添加して成形された白色フィルム類、コート紙、アート紙、RCペーパーなどの紙類を挙げることができる。

【0061】

支持体にクッション性を付与する場合には、上述した、クッション性を付与する材質で支持体を形成してもよいし、上記樹脂フィルムないし樹脂シートとクッション性を付与する材質からなるフィルムないしシートと複合した複合フィルムないし複合シートで支持体を形成してもよい。

【0062】

受像層は、バインダーと、必要に応じて添加される各種の添加剤とから形成される。また、支持体がクッション性を有しない場合には受像層に上述したクッション性を付与するための材質を添加してもよい。

【0063】

(バインダー)

バインダーとしては、エチレン-塩化ビニル共重合体系接着剤、ポリ酢酸ビニルエマルジョナ系接着剤、クロロプレン系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤等の接着剤、天然ゴム、クロロプレン系ゴム、ブチルゴム系、ポリアクリル酸エステル系、ニトリルゴム系、ポリサルファイド系、シリコンゴム系、ロジン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、石油系樹脂およびアイオノマー樹脂などの粘着剤、再生ゴム、

SBR、ポリイソブレン、ポリビニルエーテル等を挙げることができる。

【 0 0 6 4 】

(クッション層)

また、支持体や受像層にクッション性を持たせる代わりに支持体と受像層との間にクッション層を設けてもよい。この場合、クッション層は、上述の熱転写シートのクッション層と同様であるので詳細な説明を省略する。なお、支持体とクッション層と受像層とを有する被転写材料における支持体の厚み、あるいは支持体だけで形成された被転写材料における支持体の厚みについては特に制限がない。また、クッション層の厚みは、熱転写シートにおけるクッション層の厚みと同様である。受像層の厚みは、通常 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であるが、クッション層を受像層として用いる場合はこの限りではない。

【 0 0 6 5 】

被転写材料の画像形成時に熱転写シートと接触する面は、良好な平滑性を有するか、適度に粗面化してある。更に言うと、熱転写シートの画像形成層の表面が、上述したマット材の添加やクッション層の粗面化等により粗面化されているときには、この被転写材料の画像形成層に接触する面は、良好な平滑性を有していることが好ましい。これに対し、画像形成層が粗面化されていないときには、この被転写材料が画像形成層に接触する面は、上述したマット材の添加やクッション層の粗面化により粗面化されているのが好ましい。また、画像形成層と、被転写材料が画像形成層に接触する面とが共に粗面化されていてもよい。なお、熱転写シートと被転写材料の双方が粗面化されていないときには、両者を密着する直前にクッション層を有する被転写材料に粗面化処理をし、真空密着した状態では粗面化させたところを再び平滑にすることが好ましい。

【 0 0 6 6 】

(マット材)

マット材については、熱転写シートに関する説明と同様である。よって、その詳細な説明を省略する。また、加圧または加熱加圧によって潰れるマット材を使用することで被転写材料にクッション性を有する支持体や受像層、又はクッション層を使用しなくてもすむことは、熱転写シートにマット材を使用した場合と同

様である。

【 0 0 6 7 】

熱転写シートあるいは被転写材料にマット材を使用し、熱転写シートと被転写材料との接触面を適度に粗面化することで、相互の面が密着し過ぎることによる不都合を解消することができる。一方、マット材を使用することによって生じる不具合、すなわち密着ムラ、解像度の低下、および色濁り等の発生を、被転写材料にクッション性を付与することで解消することができる。

【 0 0 6 8 】

上述した被転写材料は、熱転写シートによって画像を転写形成したときには、最終的な画像記録媒体として活用することができる。

【 0 0 6 9 】

なお、互いに色が相違する色材を有する多種類の熱転写シートと、1枚の被転写材料とを使用し、熱転写シート毎に単色の画像形成層を像様に転写して多色あるいはフルカラーの転写画像を形成する場合、被転写材料は、クッション性を有することが必要である。特に、クッション性を有する支持体、あるいはクッション層を、復元可能な形状記憶樹脂で形成するのが好ましい。この形状記憶樹脂としては、上述のものを挙げるができる。

【 0 0 7 0 】

(中間転写体)

一般に、熱転写シートによって画像形成層を像様に被転写材料に熱転写するとき、画像品質の高い転写画像を得るためには、被転写材料の表面が平滑であることが好ましい。換言すると、表面の平滑度の低い被転写材料では高品質の画像を記録することができない。

そこで、表面平滑度の低い被転写材料に高品質の画像を形成するには、熱転写シートによって、表面平滑度の高い中間転写体としての被転写材料に一旦画像を転写し、次いで表面平滑度の低い被転写材料に中間転写体の画像を再転写するのが好ましい。

【 0 0 7 1 】

この中間転写体は、被転写材料と同様の構成をとることができる。ただし、中

間転写体はクッション性を有することが必要である。また、中間転写体には粗面化は必要ない。中間転写体がクッション層を有する場合、その厚みは、例えば上質紙を使用した場合、通常、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のうねりがあるので、少なくとも $20 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0072】

中間転写体には、画像形成層の受容性が良好で、しかも最終の被転写材料への再転写性が良好であることが望まれる。このような特性を有する中間転写体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、低VAタイプのエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)、エチレン-メタアクリレート共重合体(EMA)、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体(EMMA)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、塩素化エチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリオレフィン、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、SBR、SBS、SIP、ポリビニルブチラル、ポリビニルアセタール、ポリビニルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種のアクリル系樹脂などのオレフィン系ポリマー、ポリエステル樹脂、ポエリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ニトロセルロース、酢酸セルロース、エチルセルロース等のセルロース類、フッ素樹脂、シリコン樹脂等を挙げることができる。

【0073】

中間転写体は最終の被転写材料と重ね合わせ、加圧または加熱加圧により、中間転写体が有する画像を最終の被転写材料の表面に再転写する。モノクロの画像を再転写するのであれば、中間転写体である一種類の被転写材料と、最終の被転写材料一種とが使用される。多色の再転写画像あるいはフルカラーの再転写画像を、最終の被転写材料に転写するのであれば、一個の最終の被転写材料に対して、複数種の中間転写体を使用してもよいし、一個の中間転写体上に多色あるいはフルカラーの転写像を転写形成し、最終の被転写材料に再転写してもよい。

【0074】

モノクロ画像を再転写するにしても、多色画像もしくはフルカラー画像を再転写するにしても、中間転写体の受像層全体を最終の被転写材料に再転写する手法と、中間転写体上の転写画像を、中間転写体の受像層を転写することなく、再転

写する手法とのいずれをも採用することができる。

【0075】

受像層を再転写せず、画像のみを再転写するのであれば、中間転写体における受像層は、最終の被転写材料に対して、非接着性であることが好ましい。

また、加熱しながら再転写をするのであれば、再転写に際し、中間転写体における受像層はヒートシール性でないことが望まれる。加熱しながら再転写する手法を採用するときには、中間転写体における受像層とクッション層とは熱によって容易に剥離しないような工夫、例えば受像層とクッション層との間に接着層を介在させるなどの工夫を要する。

また、中間転写体の受像層と共に画像を再転写するときには、上述とは逆に、受像層とクッション層との間に離型層を介装するのが好ましい。

【0076】

支持体上にクッション層や受像層を有する被転写材料および中間転写体は、各層を形成する上記各種の成分を加熱しながら混合するか、あるいは溶媒に分散ないし溶解して各層形成用塗布液を調製し、次いで、その塗布液を支持体上に塗布し、必要に応じて溶媒を乾燥することを繰り返すことで、得ることができる。

【0077】

各層形成溶塗布液の塗布に用いる溶媒としては、例えば、水、アルコール類（例えばエタノール、プロパノール等）、セロソルブ類（例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）、芳香族類（例えばトルエン、キシレン、クロロベンゼン等）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン等）、エステル系溶剤（例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等）、塩素系溶剤（例えば塩化メチレン、クロロホルム、トリクロルエチレン等）などが挙げられる。

【0078】

各層形成溶塗布液の塗布には、従来から公知のグラビアロールによる塗布法、押し出し塗布法、ワイヤーバー塗布法、ロール塗布法等を採用することができる。上記塗布法の他にも、受像層の形成成分を有する混合物を溶融押出し、ラミネートするホットメルトエクストルージョン・ラミネート法等によって受像層を

形成することができる。

【0079】

ホットメルトエクストルージョン・ラミネート法によるラミネートは、特開平1-263081号、同1-271289号、同2-106397号、同2-111586号、同2-305688号、同3-49991号公報等に記載されている通常の方法によって実施することができる。

【0080】

《画像形成》

＜モノクロ画像＞

本発明の熱転写シートを使用してモノクロ画像を形成する熱転写記録方法は、次の様にして行われる。まず、基板上に、熱転写シートと被転写材料とを重ねて配置する。この場合、基板上には、熱転写シートを先に載置しても、被転写材料を先に載置してもよい。

【0081】

基板としては円筒状ドラムおよび平板状基板のいずれをも使用することができる。好ましいのは、円筒状ドラムである。基板として円筒状ドラムを使用すると、高速回転により高速で転写画像を形成することができる。さらに、光照射系のスペースを小さくすると共に、光学系を単純にすることでレーザー光等を使用する際のエネルギー効率を上げることができる。これによって、装置も小型化できる。

【0082】

このとき、熱転写シートおよび／または被転写材料は基板に密着させる。熱転写シートや被転写材料を密着させる手段としては、特に制限がなく、例えば、基板に多数の貫通孔を設け、排気手段により貫通孔から排気し、これによる吸引力で熱転写シートあるいは被転写材料を固定する手段を挙げることができる。

【0083】

被転写材料を基板に密着させる際、密着性を上げるために、必要に応じて、熱転写シートおよび被転写材料の積層物の上にカバーシートをかぶせたり、基板の外側のシートのサイズを内側のシートのサイズより少しく大きくすること

できる。

2シートを別々に密着、脱離させる方法としては実開昭63-87031号公報に開示されている。

密着時間を短くするためには、熱転写シートと被転写材料とにスクイーズをかけながら、減圧をかけることが好ましい。また、熱転写シートと被転写材料の少なくとも一方がクッション層を有していると、一度強く減圧しながらスクイーズをかけて密着させた場合、その後密着を維持するのに必要な真空度は小さくてもよい。したがって、一度密着工程で十分真空度を上げておくと、記録時の真空度は余り必要がないので、装置設計上も有利になる。

【0084】

真空密着に要する真空度は、熱転写シートおよび被転写材料の表面の粗面化の程度にもよるが、 $13.3 \sim 4.67 \times 10^4 \text{ Pa}$ であり、密着終了後はもっと低くてもよい。マット材を配合した熱転写シートと被転写材料との積層物を加圧するときの加圧力は、通常、 $0.1 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ である。粒径の小さなマット材を使用するときには、加圧力は小さくても良く、逆に、粒径の大きなマット材を使用するときには、加圧力は大きくする必要がある。

【0085】

基板に積層体を密着した後は、基板が透明であれば基板の裏側あるいはカバーシート側から光、例えばレーザー光を像様に照射する。熱転写シート中の赤外線吸収色素によりレーザー光が熱に変換され、画像形成層が像様に溶融して被転写材料に接着する。その後に、熱転写シートと被転写材料とを剥離すると、単色の画像が像様に接着した被転写材料を得ることができる。

【0086】

<多色、フルカラー画像>

多色の画像ないしフルカラーの画像を得るには、まず、支持体上にシアンの画像形成層、マゼンタの画像形成層およびイエローの画像形成層を順次に形成してなる熱転写シートを用意する。あるいは、シアンの画像形成層を支持体上に有する単色の熱転写シート、マゼンタの画像形成層を支持体上に有する単色の熱転写シート、およびイエローの画像形成層を支持体上に有する単色の熱転写シートを

用意する。

【0087】

次いで、基板上に被転写材料を吸引作用によって固定し、その上に熱転写シートを重ねる。なお、多色画像あるいはフルカラー画像を形成する場合は、基板上に被転写材料を吸引密着させた状態で何度も熱転写シートを交換する必要がある。したがって、短時間で画像を形成するためには、カバーシートを使用しないほうが好ましい。

【0088】

上述のとおり、像様に光を照射して被転写材料の表面に例えばシアンの画像を形成し、被転写材料の表面から熱転写シートを剥離する。次いで、異なる色の熱転写シートを重ね、上述したのと同様に像様に光を照射して例えばマゼンタの画像を形成する。画像の形成後にこの熱転写シートを被転写材料から剥離し、他の色の熱転写シートを被転写材料に重ね合わせる。次いで、像様に光を照射して、例えばイエローの画像を形成する。

【0089】

なお、複数の熱転写シートを交換する間、色ズレを起こさないように、基板上に被転写材料を固定しておく必要がある。そのためには、基板の表面を、例えば粘着性素材で形成すると共に、熱転写シートを交換する際においても被転写材料を基板上に排気による吸引力で固定することが望ましい。

【0090】

また、被転写材料が形状記憶樹脂で形成されたクッション層を有する場合には、1色転写するごとに、クッション層を加温してその形状を回復させる。

【0091】

中間転写体に画像を転写する場合にも、上述の方法が使用できる。このようにして得られた、表面に画像を有する中間転写体を使用することによって表面が平滑でない被転写材料にも精細な画像を形成することができる。

【0092】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限

定されるものではない。なお、特にことわりのない限り、部は質量部を示す。

(実施例 1)

1) 光熱変換層塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して光熱変換層塗布液を調製した。

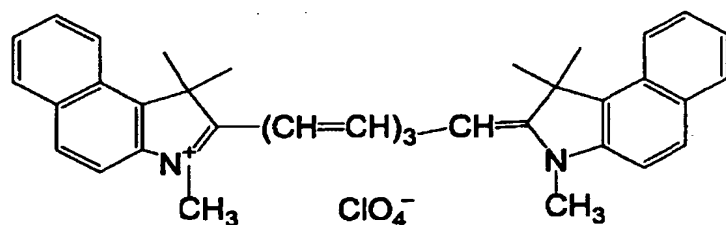
[塗布液組成]

- ・ 光熱変換物質 (下記赤外線吸収色素 A) 1 0 部
- ・ 添加剤: リン酸トリフェニル 5 部
- ・ ポリイミド樹脂 (リカコート SN-20、新日本理化 (株) 製) 2 0 0 部
- ・ N-メチル-2-ピロリドン 2 0 0 0 部
- ・ 界面活性剤 (メガファック F-177、大日本インキ化学工業 (株) 製) 1 部

【0093】

【化 4】

赤外線吸収色素 A



【0094】

2) 支持体表面への光熱変換層の形成

厚さ 100 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルムの一方の表面上に、上記の塗布液を回転塗布機 (ホワイラー) を用いて塗布した後、塗布物を 100℃ のオーブン中で 2 分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層は、波長 700 ~ 1000 nm の範囲では 830 nm 付近に吸収極大があり、その吸光度 (光学密度: OD) をマクベス濃度計で測定したところ、OD = 1.0 であった。膜厚は、走査型電子顕微鏡により、光熱変換層の断面を観察したところ、平均で 0.3 μ m であった。

【0095】

3) イエロー画像形成層塗布液の調製

下記の各成分をペイントシェーカー（東洋精機（株）製）で2時間分散処理した後、ガラスビーズを除去し、イエロー顔料分散母液を調製した。

〔顔料分散母液組成〕

- ・ポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製、デンカ
ブチラール#2000-L、ピカット軟化点57℃）
の20質量%溶液 12.6部
- ・色材（イエロー顔料（C. I. PY. 14）） 24部
- ・分散助剤（ソルスパスS-20000、ICI（株）製） 0.8部
- ・n-プロピルアルコール 110部
- ・ガラスビーズ 100部

【0096】

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、イエロー画像形成層塗布液を調製した。

〔塗布液組成〕

- ・上記顔料分散母液 20部
- ・n-プロピルアルコール 60部
- ・界面活性剤（メガファックF-176PF、大日本インキ
化学工業（株）製） 0.05部

【0097】

4) 光熱変換層表面へのイエロー画像形成層の形成

前記の光熱変換層の表面に、上記塗布液をホワイラーを用いて1分間塗布した後、塗布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にイエロー画像形成層（顔料64.2質量%、ポリビニルブチラール33.7質量%）を形成した。得られた画像形成層の吸光度（光学密度：OD）をマクベス濃度計で測定したところ、OD=0.7であった。膜厚は、前記と同様にして測定したところ、平均で0.4μmであった。以上の工程により、支持体の上に、光熱変換層、及びイエロー画像形成層がこの順に設けられた熱転写シートを作製した。

【 0 0 9 8 】

(実施例 2)

光熱変換層に添加する化合物を亜リン酸トリラウリル 5 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして熱転写シートを作製した。

【 0 0 9 9 】

(実施例 3)

光熱変換層に添加する化合物をトリメリット酸無水物モノ酸クロリド 5 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして熱転写シートを作製した。

【 0 1 0 0 】

(実施例 4)

光熱変換層に添加する化合物をトルエンジイソシアネート 5 部に変更した以外は実施例 1 と同様にして熱転写シートを作製した。

【 0 1 0 1 】

(比較例 1)

光熱変換層に添加剤を添加しないで、実施例 1 と同様にして熱転写シートを作製した。

【 0 1 0 2 】

<被転写材料の作製>

1) 第一受像層塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して第一受像層塗布液を調製した。

[塗布液組成]

・ ポリ塩化ビニル (ゼオン 2 5、日本ゼオン (株) 製)	9 部
・ 界面活性剤 (メガファック F-1 7 7 P、大日本インキ 化学工業 (株) 製)	0. 1 部
・ メチルエチルケトン	1 3 0 部
・ トルエン	3 5 部
・ シクロヘキサノン	2 0 部
・ ジメチルホルムアミド	2 0 部

【0103】

2) 支持体表面への第一受像層の形成

支持体（厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム）の一方の表面上に上記の塗布液をホワイラーを用いて塗布した後、塗布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、該支持体上に第一受像層（厚さ1 μ m）を形成した。

【0104】

3) 第二受像層塗布液の調製

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して第二受像層塗布液を調製した。

〔塗布液組成〕

- | | |
|--|-------|
| ・メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸
共重合体（ダイヤナールBR-77、三菱レーヨン（株）製） | 17部 |
| ・アルキルアクリレート／アルキルメタクリレート共重合体
（ダイヤナールBR-64、三菱レーヨン（株）製） | 17部 |
| ・ペンタエリスリトールテトラアクリレート
（A-TMMT、新中村化学（株）製） | 22部 |
| ・界面活性剤（メガファックF-177P、大日本インキ
化学工業（株）製） | 0.4部 |
| ・メチルエチルケトン | 100部 |
| ・ヒドロキノンモノメチルエーテル | 0.05部 |
| ・2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン | 1.5部 |

【0105】

4) 第一受像層表面への第二受像層形成

支持体上の第一受像層の表面上に上記の塗布液をホワイラーを用いて塗布した後、塗布物を100℃のオーブン中で2分間乾燥して、該第一受像層上に第二受像層（厚さ26 μ m）を形成した。以上の工程により、支持体の上に、二層の受像層が積層された被転写材料を作製した。

【0106】

<評価>

1) 感度測定

真空吸着用のサクシオン穴が設けられた回転ドラムに、被転写材料面側がドラム表面に接するようにして積層状態にある熱転写シートと被転写材料（以下、「積層体」という。）を巻き付け、ドラム内部を真空にすることによって、積層体をドラム表面に固定した。上記のドラムを回転させ、ドラム上の積層体の表面に外側から半導体レーザー光を、光熱変換層の表面で径が $7\mu\text{m}$ のスポットとなるように集光し、回転ドラムの回転方向（主走査方向）に対して直角方向に移動させながら（副走査）、積層体へのレーザー画像（画線）記録を行った。レーザー照射条件は次の通りである。

【0107】

レーザーパワー：110mW

主走査速度：4m/秒

副走査ピッチ（1回転当たりの副走査量）：20 μm

上記のレーザー画像記録を行った積層体をドラムから取り外し、被転写材料と熱転写シートとを手で引きはがしたところ、画像（画線）形成層のレーザー照射部のみが転写シートから被転写材料に転写されているのが確認された。光学顕微鏡により転写画像を観察したところ、レーザー照射部が線状に記録されていた。この記録線幅を測定し、以下の式から感度を求めた。結果を表1に示す。

【0108】

感度 = (レーザーパワーP) / (線幅d × 線速v)

なお、上記の式から得られた値が低いほど良好な感度を表す。

【0109】

2) 解像度評価

感度評価で作製した線上に記録されたサンプルの画像のキレを以下の基準で判断した。結果を表1に示す。

- ◎ キレは非常によい
- 標準
- △ キレはやや悪い
- × キレは悪い

×× キレは非常に悪い

【0110】

【表1】

	光熱変換層に添加した化合物	室温1日経時		40℃70%3日経時	
		感 度	解 像 度	感 度	解 像 度
実施例1	リン酸トリフェニル	250	○	250	○
実施例2	亜リン酸トリラウリル	265	○	260	○
実施例3	トリメリット酸無水物モノ酸クロリド	260	○	270	○
実施例4	トルエンジイソシアネート	250	○	255	○
比較例1	なし	255	○	360	×

※単位:感度(mJ/cm²)

【0111】

表1で示すように、室温で1日経時の熱転写シートと、40℃湿度70%の条件下で3日経時の熱転写シートとについて評価を行った。この結果、実施例1～4の熱転写シートは比較例1のものよりも、感度および解像度が良好であることがわかった。

【0112】

【発明の効果】

本発明は、光熱変換層に添加剤を含有することで、保存等の時間経過に伴う赤外線吸収色素の分解を抑制することができる。これにより、保存時の安定性に優れ、感度、解像度の変動が少ない記録画像を得ることが可能な熱転写シートを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光熱変換層に添加剤を添加することで、保存時の安定性に優れ、感度、解像度の変動が少ない記録画像を得ることができる熱転写シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に、赤外吸収色素を含む光熱変換層と、画像形成層とをこの順に設けた熱転写シートであって、前記光熱変換層は、リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸無水物、酸ハライド、イソシアネートから選ばれる官能基を少なくとも一つ有する化合物を、一種類以上含有することを特徴とする熱転写シート。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社